

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-098676

(43)Date of publication of application : 18.08.1982

(51)Int.Cl.

G23F 1/00

(21)Application number : 55-161401

(71)Applicant : NIPPON PEROXIDE CO LTD
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 18.11.1980

(72)Inventor : TAKANO MITSUO
KUSAKABE MAKOTO
USU EIJI

(54) ETCHING AGENT FOR ELECTROLESS NICKEL THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an etching agent which can dissolve nickel quickly to the extent of making erosion of copper negligible by allowing free chlorine ions to coexist in an acid-hydrogen peroxide type etching agent.

CONSTITUTION: An etching agent for electroless Ni thin films obtained by allowing free chlorine ions to coexist in a soln. consisting essentially of ≥ 1 kind of sulfuric acid, nitric acid and phosphoric acid and H_2O_2 . For example, an electroless Ni plating thin film of about 0.5μ thickness is provided over the entire surface of a substrate, and a Cu circuit pattern of about 20μ is formed thereon. This substrate is etched at about $30^\circ C$ and under about $1.5kg/cm^2$ spray pressure with a soln. consisting of about $1.5mol/l$ sulfuric acid, about $3.0mol/l$ H_2O_2 , about $200ppm$ NH_4Cl and about $10g/l$ piperidine. As a result, the Ni thin film is removed thoroughly in about $60sec$ and during this time, the rate of dissolution of the Cu pattern part is about $\leq 0.5\mu$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

文献2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-98676

⑫ Int. Cl.³
C 23 F 1/00

識別記号

庁内整理番号
6793-4K

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 無電解ニッケル薄膜用エッチング剤

⑮ 特 願 昭55-161401

⑯ 出 願 昭55(1980)11月18日

⑰ 発 明 者 高野三男

郡山市横塚5-2-15

⑱ 発 明 者 日下部良

横浜市左近山167-2

⑲ 発 明 者 薄栄司

郡山市横塚5-2-15

⑳ 出 願 人 日本パーオキサイド株式会社
東京都港区虎ノ門一丁目2番8号㉑ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社
川崎市幸区堀川町72番地

明 細 書

1. 発明の名称

無電解ニッケル薄膜用エッチング剤

2. 特許請求の範囲

銅板、銅鍍金およびリン酸からなる膜から選ばれた少なくとも1種の酸と過酸化水素とを主成分とする溶液に過酸化水素イオンを共存させることを特徴とする無電解ニッケル薄膜用エッチング剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は無電解ニッケル薄膜のエッチング剤に関するものである。

現在、一般的に用いられているプリント基板は、数十ミクロンの銅鍍金層の上にハンダあるいはフオトレジスト等でパターンエッチングレジストを施し、レジストにより保護されていない部分の銅を種々の方法により溶解除去して目的とする銅回路パターンを得ている。しかし、多量の銅を溶解除去しなければならない等の不利益な点も多く、

このため最近、プリント基板の作成についても種々の改良開発が行われている。その一つに基板に直接無電解ニッケルメッキを行い、銅鍍金層を溶解除去するその後に数十ミクロンの銅鍍金層を施したプリント基板がある。

このような基板のエッチングは、銅パターンによつて保護されていないニッケル薄膜を溶解除去することが目的となるが、銅パターン上にはエッチングレジストが存在しないために、銅パターンの溶解を強力抑制しニッケル薄膜のみを溶解除去する選択的エッチングが要求される。上記プリント基板の銅パターンの一部を必要によりスズやハンダ等でレジストすることもあるが、このような基板も当然、ニッケル薄膜のみを溶解する選択的エッチングが要求されることは勿論である。

銅のエッチング剤として塩酸、非塩酸溶液などの銅点から重用されている銅酸-過酸化水素系エッチング剤は、また無電解ニッケルの良き溶解剤

特開明57- 98678(2)

であることも知られているが、一般的に炭素と過酸化水素系との反応では、ニッケル塩のニッケルイオンは、過酸化水素の分解を促進する作用を有する。従って、本発明の目的とするニッケル塩のニッケルイオンを抑制剤として使用し得る。本発明者は炭素-過酸化水素系で、ニッケル塩のみをニッケンゲする選択的ニッケンゲ剤について調査検討した結果、炭素-過酸化水素溶液中に遊離塩素イオンを共存させると銅パターンの侵蝕を実質的に抑制し得る程度に抑制し、かつニッケル塩を適やかに溶解除去出来ることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は炭素、銅膜およびリン酸からなる銅から選ばれた少なくとも1種の膜と過酸化水素とを主成分とする溶液に遊離塩素イオンを共存させることを特徴とする銅回路パターンを有する無電解ニッケル厚膜用ニッケンゲ剤である。

本発明で使用する炭素、過酸化水素および遊離塩

- 3 -

素として、この意味からもごく一般的な塩化物である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化アルミニウム、塩化マグネシウムおよび塩酸等が適当である。過酸化水素の分解触媒となる金属の塩化物や銅パターン膜面への析出をおこすような銅よりイオン化傾向の異なる金属の塩化物の使用は、出来るだけ避けることが望ましい。

本発明を実施する場合、上記諸成分の他に過酸化水素の一般的な安定剤として知られているアルコール類、アミン類、イミン類、アミド類、フェノール類、カルボン酸類、ケトン類、アルケルおよびアリールスルホン酸類、ユーテル類およびタン白質等添加することができる。上記物質はニッケンゲ剤の寿命を長くするという作用だけでなく、銅の腐蝕を抑制する働きもあり、本発明を一層有用ならしめるものである。

遊離塩素イオンを共存させることによる銅溶解

- 1 -

銅イオンの濃度範囲は、それぞれ0.1~50重量%、0.1~50重量%および2~20,000ppmであり、処理温度は5~40℃である。2種以上の膜を組み合わせて使用する場合は、膜全体としての濃度が0.1~50重量%の範囲であることを意味する。各成分の濃度および処理温度の設定は、ニッケル厚膜の厚さ、許容される銅パターン部の溶解量および希望する処理時間等によつて自由に選択することが出来るが、操作性等の観点から、炭素、過酸化水素および遊離塩素イオンの好ましい濃度範囲は、それぞれ1~30重量%、1~30重量%および5~5,000ppmであり、また好ましい処理温度は、10~40℃である。

本発明に使用する遊離塩素イオンを提供する物質としては、水溶性の塩化物あるいは実質的に溶液中で塩素イオンを遊離する無機、有機化合物等広範に亘るが、特に望まない銅、過酸化水素の分解に対して不活性な塩化物を使用することが

- 4 -

速度の抑制効果と無電解ニッケルの溶解速度は、第1図に示す通りである。尚、この溶液の組成は過酸化水素3.0ml/l、炭素1.5ml/lおよびポリエチレングリコール(分子量600)10g/lである。第1図からもわかるように塩素イオンの共存によつて銅パターンの侵蝕は、実質的に抑制し得るほどに抑制された状態でニッケル膜を溶解させることが出来る。

ニッケンゲ処理は、本発明のニッケンゲ剤にプリント基板を単に浸漬する方法あるいはニッケンゲ剤をプリント基板にスプレー処理する方法等によつて行い得る。またニッケンゲ処理によつて溶解された溶解成分を適宜補充する等の方法によりコントロールされた状態で連続的な処理も可能である。

本発明によれば数十秒から数分といった短時間のニッケンゲ処理により、ニッケル厚膜を完全に溶解除去することが出来るのみならず、銅パター

- 5 -

特開昭57- 98876(3)

ン部の侵蝕は非常に少ないため極めて信頼性の高い完全なエッチング^露を得ることが出来る。また、操作が簡単であること、酸-過酸化水素を主成分とするためニッケル、銅の回収が容易であること、公害問題を引き起こすことのないこと等実用上多くの価値を有するエッチング剤を提供するものである。

以下、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例 1

銅板上の全面に 0.5μ の厚さの無電解ニッケルメッキ層を有し、その上に 20μ の銅回路パターンを形成させたプリント基板を硫酸 1.5mol/l 、過酸化水素 3.0mol/l 、塩化アンモニウム 200ppm およびピペリジン 10g/l の組成からなる溶液で 30°C 、スプレー圧 1.5kg/cm^2 に於いてスプレーエッチングを行った結果、ニッケル層は約 50 秒で完全に除去することができた。又、この間の銅パターン部の溶解量は電子顕微鏡観察の結果、 0.5μ 以下

- 7 -

酸化水素 3mol/l 、塩化アンモニウム 200ppm およびプロピオン酸アミド 10g/l の組成からなる溶液で、 30°C に於いて浸漬処理を行った結果、ニッケル層は約 90 秒で完全に除去することができ、この間の銅パターン部の溶解量は 0.5μ 以下であった。

実施例 5

実施例 1 と同じプリント基板をリン酸 1mol/l 、過酸化水素 3mol/l 、塩化ナトリウム 300ppm およびピペリジン 10g/l の組成からなる溶液で 30°C 、スプレー圧 1.5kg/cm^2 に於いてスプレーエッチングを行った結果、ニッケル層は約 3 分で完全に除去することができ、この間の銅パターン部の溶解量は 1.0μ 以下であった。

実施例 6

実施例 1 と同じプリント基板を硫酸 1mol/l 、リン酸 0.5mol/l 、過酸化水素 3mol/l 、塩化アンモニウム 200ppm およびポリエチレングリコール (分

であった。

実施例 2

実施例 1 と同じプリント基板を硫酸 3mol/l 、過酸化水素 3mol/l 、塩化アンモニウム 400ppm およびプロピオン酸アミド 10g/l の組成から成る溶液で、 30°C に於いて浸漬処理した結果、ニッケル層は約 60 秒で完全に除去することができ、この間の銅パターン部の溶解量は 0.5μ 以下であった。

実施例 3

実施例 1 と同じプリント基板を硫酸 0.3mol/l 、過酸化水素 0.6mol/l 、塩化ナトリウム 300ppm およびアセトン 10g/l の組成からなる溶液で 30°C 、スプレー圧 1.5kg/cm^2 に於いてスプレーエッチングを行った結果、ニッケル層は約 4 分で完全に除去することができ、この間の銅パターン部の溶解量は 0.5μ 以下であった。

実施例 4

実施例 1 と同じプリント基板を硫酸 1mol/l 、過

- 8 -

重量 300) 10g/l の組成からなる溶液で 30°C に於いて浸漬処理を行った結果、ニッケル層は約 90 秒で完全に除去することができ、この間の銅パターン部の溶解量は 0.5μ 以下であった。

比較例 1

実施例 1 と同じプリント基板を硫酸 1.5mol/l 、過酸化水素 3.0mol/l およびプロピオン酸アミド 10g/l の組成からなる溶液で 30°C 、スプレー圧 1.5kg/cm^2 に於いてスプレーエッチングを行った結果、ニッケル層は約 60 秒で完全に除去することができたが、銅パターン部の侵蝕が激しく、銅パターンはほとんど溶解してしまつた。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は塩素イオン添加に伴う銅およびニッケルの溶解速度の変化を示すグラフである。

- 9 -

- 367 -

- 10 -

特開明57-98676(4)

